

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-281746

(43) 公開日 平成9年(1997)10月31日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/087 9/08			G 0 3 G 9/08	3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-90927

(22) 出願日 平成8年(1996)4月12日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 宮崎 景子

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 柳瀬 昭彦

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 高橋 徳明

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】 低温定着性、定着強度、耐オフセット性および耐ブロッキング性に優れた生分解性トナーを提供する。

【解決手段】 ポリ乳酸を3官能以上の多価イソシアナートにより架橋して得られるウレタン化ポリエステル樹脂および着色剤を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ乳酸を3官能以上の多価イソシアナートにより架橋して得られるウレタン化ポリエステル樹脂および着色剤を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 該ポリ乳酸の数平均分子量が2000以上であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 該ウレタン化ポリエステル樹脂が乳酸成分を50～99.9重量%、3官能以上の多価イソシアナート成分を0.1～50重量%含有することを特徴とする請求項1または2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 該ウレタン化ポリエステル樹脂のテトラヒドロフラン不溶分が10～80重量%であることを特徴とする請求項1乃至3に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 該ウレタン化ポリエステル樹脂のガラス転移温度が30～80℃であり、軟化点が60～170℃であることを特徴とする請求項1乃至4に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 該ポリ乳酸が乳酸の脱水重縮合により得られたものであることを特徴とする請求項1乃至5に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項7】 該ポリ乳酸がラクチドの開環反応により得られたものであることを特徴とする請求項1乃至5に記載の静電荷像現像用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、静電荷像現像用トナーに関する。更に詳しくは、生分解性を有するバインダー樹脂を主成分とする、定着性（低温定着性、定着強度、耐オフセット性）、耐ブロッキング性に優れた静電荷像現像用トナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、廃棄物処理、環境保全、およびリサイクル等の見地から、生分解性材料への期待が高まっており、トナーについても例外ではない。従来のトナーは、生分解性がないため、トナーまたはトナー樹脂を土中に埋め立て処理をした場合に、土中に永久に残存するという問題を抱えている。また近年、複写機やプリンターに使用される普通紙の使用量が飛躍的に増大しており、これらの普通紙を再生、再利用することが重要な技術のひとつとなっているが、従来のスチレン系を中心とするバインダー樹脂では、アルカリ加水分解による脱墨が困難であり、普通紙をリサイクルする際の弊害のひとつとなっている。

【0003】このような観点から、生分解性を有し、アルカリ加水分解において効率よく分解され、紙のリサイクルにも有用であるとして、ポリヒドロキシカルボン酸を中心とする脂肪族ポリエステルを主成分とするトナー

が提案されている。例えば特開平7-120975号明細中には乳酸ホモポリマーをトナー化する方法が提案されており、その代表格として開環重合法により得られたポリ乳酸があげられている。しかしポリ乳酸をそのままトナー化した場合、トナーの保存性、耐オフセット性に問題があり、未だ実用化には到っていない。

【0004】一方、静電荷像現像用トナーは、速やかに定着し、そしてトナーが定着ローラー表面に転移して、以後定着工程を通過する転写材をローラー上のトナーによって汚す、所謂オフセット現象を発生しないことが必要である。さらに、トナーは保存時あるいは運搬時等にブロッキングするような事があってはならない。このようなトナーは、流動性、帯電性等が著しく劣化しており、もはや現像剤としての機能を果たすことが出来ない。そこで、トナーの主要成分であるバインダー樹脂には微妙な硬度及び熱熔融特性が要求され、着色剤等が分散されたバインダー樹脂を粉碎・分級して得られるトナーは、現像器内の攪拌による機械的衝撃に対して微粉を発生することなく、またトナー自体が凝集することなく良好な流動性を示すことが必要であり、また定着時には低温で速やかに熔融すること、そして熔融時に熔融トナーが凝集性を示すことが必要である。

【0005】これらの性能を全て満足するバインダー樹脂を設計することは極めて困難であり、特に定着性と耐オフセット性・耐ブロッキング性は相反する性能である。為両者の性能を両立することは極めて難しい。そこで、従来からバインダー樹脂として使用される重合体の分子量及び分子量分布について多くの提案がなされている。例えば、数平均分子量が1000～4000の低温融解、高流動性樹脂を50～95重量%含有するトナーが提案されているが（特公昭59-107360号公報）、耐オフセット性、耐ブロッキング性になお問題を残している。

【0006】また、特公昭63-32180号公報においては分子量が $10^3 \sim 8 \times 10^4$ 及び $10^5 \sim 2 \times 10^6$ の各々の領域に少なくとも1つの極大値をもつスチレン共重合体バインダー樹脂を使用することが提案されている。しかしながら、上記公報によるトナーは、転写材への定着性特に定着強度と耐ブロッキング性の両立において未だ満足のいく結果が得られていない。すなわち、該方法によると、定着性を良くする為には低分子量成分の含有量を増やさなければならず、この為、耐ブロッキング性に問題が生じる。一方、耐ブロッキング性を良くする為には、高分子量成分の含有量を増やす必要があり、定着性に問題をきたす。

【0007】また、特開平6-308765号公報中には、無水トリメリット酸、グリセリンまたは、トリメチロールプロパンで架橋された乳酸ポリエステルを使用することが提案されている。しかしながら、これらは架橋性が悪く、定着性特に耐オフセット性が充分でなく、熱

ローラーがトナーによって汚されやすいという欠点があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題を解決して、生分解性を有する脂肪族ポリエステルを主成分とする、定着性（低温定着性、定着温度、耐オフセット性）・耐ブロッキング性に優れたトナーを提供すべく、鋭意検討した結果、上記性能を満足するトナーを完成するに至ったものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の要旨は、ポリ乳酸を3官能以上の多価イソシアナートにより架橋して得られるウレタン化ポリエステル樹脂および着色剤を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーに存する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明に用いられるトナーは、脱水縮合あるいは開環反応により得られたポリ乳酸、好ましくは脱水縮合により得られたポリ乳酸に、3官能以上の多価イソシアナートを反応せしめることにより得られるウレタン化ポリエステル樹脂を含有する（好ましくはバインダー樹脂の主成分として含有する）ものである。このウレタン化ポリエステル樹脂は3官能以上の多価イソシアナートにより、架橋されたゲル成分を有し、ゲル成分量はテトラヒドロフラン（THF）不溶分を目安として表される。

【0011】本発明に使用される乳酸には、L体、D体、DL体、あるいはD体とL体の混合物が挙げられ、特に限定されるものではない。ただし得られるポリ乳酸に融点が現れると、トナーの定着性が悪化するため、融点を有さないポリ乳酸が好ましい。このような非晶性のポリ乳酸を得るには、全乳酸単量体のうち、少なくとも5モル%が、光学異性体で占められていることが好ましく、20モル%以上が光学異性体であることが更に好ましい。

【0012】本発明に使用される3官能以上の多価イソシアナートとしては、芳香族のタイプと脂肪族のタイプがあり、いずれも使用可能であるが、生分解性であるという見地からすれば、脂肪族のタイプのものが好ましい。具体的には、リジントリイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナートの環状3量体などが入手が容易であるという点から好ましい。

【0013】3官能以上の多価イソシアナート成分の添加によるゲル成分の存在は、樹脂の分子量分布を広げ、ガラス転移温度を高める効果があると同時に、樹脂の溶融時に弾性を付与することもできる。従って定着時の耐オフセット性を向上せしめることができる。しかし、多官能化合物を大量に用いると、重合時、急激な架橋反応に伴う粘度上昇が起こり、攪拌が不良となり、均一な攪拌が出来ない。従って3官能以上の多価イソシアナート

の添加量は、通常0.1～50重量%、好ましくは1～30重量%、より好ましくは3～20重量%である。またテトラヒドロフラン不溶分は、通常10～80重量%、好ましくは20～70重量%、より好ましくは30～60重量%である。THF不溶分の測定は、バインダー樹脂1gを100gのTHF中にスターラーで攪拌しながら、25℃、10時間で溶解させ、濾過後の不溶分の重量を測定することにより求めた。

【0014】本発明における3官能以上の多価イソシアナートで架橋させたポリ乳酸を含有するバインダー樹脂の製造法は、乳酸の脱水重縮合法またはラクチドの開環反応により得られたポリ乳酸に、3官能以上の多価イソシアナートを重付加により反応せしめるものである。ここで言うラクチドの開環反応とは、精製した乳酸の環状二量体（ラクチド）を原料とし、スズ系化合物等の触媒存在下で加熱反応（140～200℃）することにより得られる。また、ここで言う乳酸の脱水重縮合法とは、ラクチドを原料とするいわゆる開環重合とは根本的に異なる製造方法であり、開環重合が基本的に重付加であるのに対し、本方法は重縮合である。脱水重縮合は、溶媒を使用してもよいが、基本的にコスト増につながるため、好ましくは、溶媒を使用しない、溶融重縮合である。さらに詳細に脱水重縮合について述べると、本方法では例えば、触媒の存在下、常圧あるいは減圧下、乳酸あるいは乳酸オリゴマーを加熱することにより、目的のポリマーを得ることが出来る。触媒としては特に限定されないが、ゲルマニウム触媒が所望の分子量を有するポリマーが得られ易い点で好ましい。具体的には、酸化ゲルマニウム、あるいはテトラエトキシゲルマニウム、テトラブトキシゲルマニウムなどの有機アルコキシゲルマニウム、さらにはこれらの混合物などが挙げられる。

【0015】重縮合温度は通常は140～220℃、乳酸の環状2量化を抑制するという観点から好ましくは160～210℃、より好ましくは180～200℃である。反応温度が220℃を超えると、ポリマーの熱分解が起こり、乳酸の環状2量体であるラクチドが副生し、好ましくない。反応温度が140℃以下だと、重合速度が遅くなり、製造上好ましくない。減圧度は、通常は常圧～2mmHg、最終的には30～5mmHgが好ましい。反応温度にもよるが、一般に2mmHg以下では、ラクチドが生成しやすくなる。ポリ乳酸の数平均分子量は2000以上であることが好ましい。

【0016】ウレタン化ポリエステルの製造におけるウレタン化反応は、上記の方法で得られた溶融状態のポリ乳酸に3官能以上の多価イソシアナートを添加することにより行われる。反応温度は100～220℃、好ましくは120～200℃、さらに好ましくは140～180℃で、常圧～2mmHgの圧力下で行われる。220℃を超えると、ポリマーの熱分解が起こり、好ましくない。ウレタン化ポリエステル樹脂中の乳酸成分は50～

99.9重量%であることが好ましい。

【0017】本発明のトナーに使用されるウレタン化ポリエステル樹脂のガラス転移温度は30～80℃、好ましくは40～70℃、さらに好ましくは50～70℃である。30℃より低い値では、ブロッキング性が悪くなり、また80℃以上になると定着性が高くなる。また本発明におけるウレタン化ポリエステル樹脂の軟化点は、好ましくは60～170℃、さらに好ましくは80～140℃である。60℃以下では耐オフセット性の悪化が見られ、170℃以上では定着温度が高くなる。

【0018】本発明のウレタン化ポリエステル樹脂は、重量平均分子量Mwが好ましくは5000～30万であり、数平均分子量Mnが好ましくは2000～10万、特に好ましくは7000～5万である。重量平均分子量Mwが、5000未満ではガラス転移温度が著しく低下し、耐ブロッキング性が悪くなり、また30万を超えると溶融時における粘度が高くなり、低温定着性が悪化する。数平均分子量Mnについても同じことが言える。

【0019】所望の物性のウレタン化ポリエステル樹脂は、ポリ乳酸の製造条件、架橋剤の使用量及び反応条件を適宜選択することにより得られる。例えば、分子量を上げるには重合時間を長くする、あるいは減圧度を高める等の手段が採られ、ガラス転移温度、軟化点を上げるには樹脂の分子量を上げるか、または樹脂中のオリゴマー成分を除去する等の手段が採られる。

【0020】本発明のトナーは、定着性向上のため、さらに、主として脂肪酸ジオールと脂肪酸ジカルボン酸からなる、トナーの軟化点よりも低い融点を有する脂肪酸ポリエステルを添加することが出来る。この主として脂肪酸ジオールと脂肪酸ジカルボン酸からなる脂肪酸ポリエステルは特に限定されないが、ポリブチレンサクシナート、ポリブチレンアジベート、ポリエチレンサクシナート、ポリエチレンアジベート、あるいはこれらに脂肪酸オキシカルボン酸が少量共重合されたものであっても良い。

【0021】本発明トナーはバインダー樹脂以外に、着色剤を含有する。更に必要に応じて帯電制御剤等、トナーに使用される種々の添加剤を含有する。着色剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、カーボンブラック、ランアブラック、鉄黒、群青、ニグロシン染料、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、クロムイエロー、ローズベンガル、トリアリールメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系染料等を挙げることができる。着色剤の量はバインダー樹脂100重量部に対し3～20重量部程度である。

【0022】本発明トナーは、乾式1成分現像剤及び2成分現像剤のいずれにも使用でき、1成分現像剤に使用する磁性体としては、フェライト、マグネタイト等をはじめとする鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性を示す合

金、或いは化合物または強磁性元素を含まないが適当に熱処理することによって強磁性を示すようになる合金、例えば、マンガン-銅-アルミニウムあるいはマンガン-銅-スズ等のマンガンと銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、または二酸化クロム等を挙げることができる。磁性体は、平均粒径0.3～30 $\mu$ mの微粉末の形でバインダー樹脂中に均一に分散される。磁性体粒子の含有量は、バインダー100重量部当り20～70重量部、好ましくは40～70重量部が望ましい。

【0023】トナーの帯電制御は、バインダー樹脂、着色剤自体で行っても良いが、必要に応じて帯電制御剤を併用しても良い。正帯電制御剤として、4級アンモニウム塩、塩基性・電子供与性の有機物質、負帯電制御剤として、金属キレート類、含金染料、酸性もしくは電子求引性の有機物質等を用いることができる。

【0024】帯電制御剤の添加量はバインダー樹脂の帯電性、着色剤の添加量・分散方法を含めた製造方法、その他の添加剤の帯電性等の条件を考慮した上で決めることができるが、バインダー樹脂100重量部に対して0.1～10重量部が適当である。この他、金属酸化物等の無機粒子や前記有機物質で表面処理した無機物質を用いても良い。これら帯電制御剤は、バインダー樹脂中に混合添加して用いても、トナー粒子表面に付着させた形で用いても良い。

【0025】さらにまた、固体電解質、高分子電解質、電荷移動錯体、酸化スズ等の金属酸化物等の誘電体、半導体、あるいは強誘電体、磁性体等を添加しトナーの電気的性質を制御することができる。この他、トナー中には熱特性・物理特性等を調整する目的で各種可塑剤・離型剤等の助剤を添加することも可能である。その添加量は、バインダー樹脂100重量部に対して、0.1～10重量部が適当である。さらに、トナー粒子に対して、 $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 等の微粉末を添加し、これらでトナー粒子表面を被覆せしめることによってトナーの流動性・耐凝集性の向上を図ることができる。その添加量は、バインダー樹脂100重量部に対して0.1～10重量部が好ましい。

【0026】本発明のトナーの製造方法には、従来から用いられている各種トナー製造法が適用できるが、例えば一般的製造法として次の例が挙げられる。まず、樹脂、着色剤（場合により帯電制御剤等）をボールミル、V型混合機、S型混合機、ヘンシェルミキサー等で均一に分散する。次いで分散物を双腕ニーダー、加圧ニーダー等で溶融混練する。該混合物をハンマーミル、ジェットミル、ボールミル等の粉碎機で粉碎し、さらに得られた粉体を風力分級機等で分級する。

【0027】得られたトナーは、キャリアと混合して電子写真用現像剤を形成させ、従来から実施されている電子写真法による複写に用いることができる。なお、キャリアは、公知の鉄粉、フェライト系キャリア等の磁性物

質またはそれらの表面にコーティングを施したものをトナー1部に対して10部〜100部用いることが好ましい。

#### 【0028】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、分子量、軟化点(Ts)、架橋度の目安としてのTHF不溶分の測定は次の測定方法により行った。

#### 【0029】(1) 分子量

分子量の測定は樹脂をTHFに溶解し不溶分を濾過した後、次の条件下にGPC測定を行ない、得られた保持時間を基にしてポリスチレンについて既知の保持時間と分子量の関係から求めたポリスチレン換算分子量である。分離カラム：以下の三種類のポリスチレン充填カラム(東ソー(株)製)を順次に三本連結して使用した。

「TSK GEL G-1000H」

「TSK GEL G-2000H」

「TSK GEL G-4000H」

流出液：テトラヒドロフラン

流出速度：1ml/分

流出温度：40℃

#### 【0030】(2) 軟化点(Ts)

軟化点の測定は高架式フローテスター(島津フローテスター CFT-500形)を用いて行なう。具体的には重量1.0gの試料を昇温速度3℃/minでプランジャーにより30kgfの荷重をかけ、直径1mm、長さ10mmのノズルより押し、得られた流出曲線より軟化点を求める。

#### 【0031】(3) ガラス転移温度(Tg)

ガラス転移温度の測定は、ASTM D3418-82に準じて行なう。測定装置は例えばDSC7000(真空理工(株)製)を用いれば良い。

#### (4) THF不溶分

試験管に試料1gをとり、テトラヒドロフラン(THF)100mlに溶解させ250℃で10時間攪拌した。濾過にてTHF不溶分をとり、これを風乾後、50℃で5時間、真空乾燥し、重量を求めた。

#### 【0032】実施例1

攪拌装置、窒素導入管、加熱装置、温度計、助剤添加口を備えた容量500mlの反応容器内に、90%DL乳酸300g、テトラブトキシゲルマニウム240μlを仕込んだ。容器内容物を攪拌下、窒素ガスを導入し、窒素ガス雰囲気下180℃で2時間反応させた後、30mmHgの減圧下、2時間反応させた。引き続いて温度を220℃とし、20mmHgの減圧下において8時間重合を行ったところ、Mn=4660、Mw=8790の透明なポリ乳酸が得られた。このポリ乳酸樹脂200gにヘキサメチレンジイソシアナートの環状3量体32gを添加し、140℃で反応させて、Mn=9800、Mw=29630、THF不溶分45重量%、Tg=3

9℃、Ts=118℃のウレタン化ポリ乳酸を得た。

【0033】上記の方法で得られたウレタン化ポリ乳酸樹脂(トナー用樹脂)100重量部に対してカーボンブラック(三菱化学(株)製、#30)6重量部、ポリアルキレンワックス(三洋化成(株)製、ビスコール550P)3重量部、ニグロシン染料(オリエント化学(株)製、ポントロンN-04)2重量部を分散混合した後、二軸押出機を用いて熔融混練した。冷却後、ハンマーミルで粗粉碎し、次いで超音速ジェットミル粉碎機にて微粉碎した。得られた粉体を風力分級機で分級し、平均粒径10.1μmのトナーAを得た。

#### 【0034】実施例2

攪拌装置、窒素導入管、加熱装置、温度計、助剤添加口を備えた容量500mlの反応容器内に、90%DL乳酸300g、テトラブトキシゲルマニウム240μlを仕込んだ。容器内容物を攪拌下、窒素ガスを導入し、窒素ガス雰囲気下180℃で2時間反応させた後、30mmHgの減圧下、2時間反応させた。引き続いて温度を220℃とし、20mmHgの減圧下において10時間重合を行ったところ、Mn=8260、Mw=23520の透明なポリ乳酸が得られた。このポリ乳酸樹脂200gにリジントリイソシアナート3量体20gを添加し、140℃で反応させて、Mn=13200、Mw=31020、THF不溶分30重量%、Tg=41℃、Ts=124℃のウレタン化ポリ乳酸を得た。上記の方法で得られたウレタン化ポリ乳酸樹脂(トナー用樹脂)100重量部を用い実施例1と同様にして混練・粉碎・分級を行ない、平均粒径10.1μmのトナーBを得た。

#### 【0035】実施例3

攪拌装置、窒素導入管、加熱装置、温度計、助剤添加口を備えた容量500mlの反応容器内に、DL-ラクチド300g、ラウリルアルコール0.15g、オクチル酸錫0.6gを仕込んだ。容器内容物を攪拌下、窒素ガスを導入し、窒素ガス雰囲気下、190℃、100mmHgの減圧下において2時間反応を行ったところ、Mn=55500、Mw=118000の透明なポリ乳酸が得られた。このポリ乳酸樹脂200gにリジントリイソシアナート3量体25gを添加し、140℃で反応させて、Mn=78000、Mw=226020、THF不溶分40%、Tg=50℃、Ts=131℃のウレタン化ポリ乳酸を得た。上記の方法で得られたウレタン化ポリ乳酸樹脂(トナー用樹脂)100重量部を用い実施例1と同様にして混練・粉碎・分級を行ない平均粒径10.3μmのトナーCを得た。

【0036】以上、トナーA〜Cを用いて以下の試験を行った。

定着テスト：未定着のトナーを400mm/secの定着ローラーに通紙し、定着する下限温度とホットオフセットが発生する温度を調べた。

耐ブロッキングテスト：トナーに一定荷重を加え、放置した後のブロッキング性の良否を判定した。

こすり残存率テスト：種々の付着量を有する未定着トナーを150℃、400mm/secの定着ローラーに通

紙後、こすり試験を行った。こすり残存率を下式より求め、その最小値を最低こすり残存率と定義した。

【0037】

【数1】

こすり試験後の画像濃度

$$\text{こすり残存率 (\%)} = \frac{\text{こすり試験後の画像濃度}}{\text{こすり試験前の画像濃度}} \times 100$$

こすり試験前の画像濃度

【表1】

【0038】結果を表1に示す。

【0039】

表 1

No	トナーNo	定着下段温度	ねじり発生温度	最低こすり 残存率 (%)	耐ブロッキング性
実施例1	A	130	220℃以上	81	良
" 2	B	135	同 上	80	良
" 3	C	140	同 上	79	良

【0040】

【発明の効果】本発明により、低温定着性、定着強度、

耐オフセット性および耐ブロッキング性に優れた生分解性トナーを得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 山岡 弘明

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内